

**LOW-TEMPERATURE-BAKING WATER-SOLUBLE COATING RESIN
COMPOSITION**

Publication number: JP4298580

Publication date: 1992-10-22

Inventor: KOJO HIDEHIKO; OGURA MAKOTO; AKIMOTO KOJI;
KANDA JINICHI

Applicant: ASAHI DENKA KOGYO KK

Classification:

- international: C08G18/58; C09D163/00; C09D175/00; C09D175/04;
C08G18/00; C09D163/00; C09D175/00; C09D175/04;
(IPC1-7): C08G18/58; C09D163/00; C09D175/04

- European:

Application number: JP19910064568 19910328

Priority number(s): JP19910064568 19910328

[Report a data error here](#)

Abstract of JP4298580

PURPOSE: To prepare the title compsn. which can be baked at 100 deg.C or lower, has the excellent adhesiveness and excellent resistance to water, corrosion, and solvent inherent in an epoxy resin, and is stable at room temp. to 50 deg.C for a long time. **CONSTITUTION:** The title compsn. is prepd. by reacting an epoxy resin with a phosphate having at least one active hydrogen, reacting the resulting epoxy resin with an amine compd., reacting the resulting amine adduct of the phosphorus-contg. epoxy resin with a partially blocked polyisocyanate, and neutralizing the reaction product with an acid.

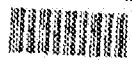
.....
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物 4

刊行物 4

【添付書類】

6  014

(33) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-298580

(43) 公開日 平成4年(1992)10月22日

(81) Int. Cl.	識別記号	序内部番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 D 175/04	P H P	7802-4 J		
183/06	P I M	8416-4 J		
	P I X	8416-4 J		
/ C 0 3 G 18/08	N E K	7802-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平3-84585	(71) 出願人	00000087 旭硝子株式会社 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(22) 出願日	平成3年(1991)9月28日	(72) 発明者	古城 英彦 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	小倉 誠 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	秋本 博司 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭硝子株式会社内
		(74) 代理人	弁護士 古谷 昭 (外3名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温度付け型水溶性膜用製造方法

(57) 【要約】

【目的】 150℃以下の低温度付けが可能で、本来のエポキシ樹脂が持つ耐熱性、耐水性、耐食性、耐摩耗性に優れ、しかも腐蝕ないし60℃以下で長期安定性を有する低温度付け型水溶性膜用樹脂を提供する。

【構成】 エポキシ基含有樹脂 (I) に、少なくとも1つ以上の活性基を有するホスフェイト (II) を反応させて得られる含リンエポキシ樹脂 (A) に、アミン化合物 (III) を反応させて得られる含リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) と、部分ブロック化ポリイソシアネート (C) を反応させた後、酸で中和して低温度付け型水溶性膜用樹脂を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ基含有樹脂 (I) に、少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) を反応させて得られる含リンエポキシ樹脂 (A) に、アミン化合物 (III) を反応させて得られる含リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) と、部分ブロック化ポリイソシアネート (C) からなる低湿熱付け型接着剤組成物を、

【請求項2】 エポキシ基含有樹脂 (I) に、少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) を反応させて得られる含リンエポキシ樹脂 (A) に、アミン化合物 (III) を反応させて得られる含リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) と、部分ブロック化ポリイソシアネート (C) とを反応させることを特徴とする低湿熱付け型接着剤組成物の製造方法、

【請求項3】 エポキシ基含有樹脂 (I) に、少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) を反応させて得られる含リンエポキシ樹脂 (A) に、アミン化合物 (III) を反応させて得られる含リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) と、部分ブロック化ポリイソシアネート (C) を反応させた後、酸で中和することを特徴とする低湿熱付け型接着剤組成物の製造方法、

【請求項4】 エポキシ基含有樹脂 (I) に、少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) を反応させて得られる含リンエポキシ樹脂 (A) に、アミン化合物 (III) を反応させることを特徴とする含リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) の製造方法、

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、低湿熱付け型接着剤組成物及びその製造方法に関する。詳しくは本発明は、接着性、耐水性、耐食性、耐溶剤性および耐腐食性に優れた低湿熱付け型接着剤組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 エポキシ樹脂を用いた接着剤組成物は、優れた接着性、耐食性を有することは、広く知られているが、その反面2液混合型のエポキシ樹脂含有接着剤組成物は、作業性が悪い、エマルション塗料、水性塗料においてはエポキシ樹脂本来の性能が得られないという欠点を有している。また本発明のエポキシ樹脂-アミン付加物とブロックイソシアネート化合物からなる1液硬化性水性塗料も知られているが、アルコール類、ラクタム類でブロックされたイソシアネート化合物を用いたものは、安定性は良いが、熱付着度が高いのが欠点である。また、オキシム類、フェノール類でブロックされたイソシアネート化合物を用いたものは、130℃以下の低湿熱硬化が可能ではあるが、解熱温度を下げるために多量の解熱剤を混入したり、樹脂の耐食性を減損させるため、①耐腐食性が著しく悪い、②樹脂の耐水性、耐食性が悪い、③耐溶剤性が悪いという欠点がある。

【0003】 このような接着剤組成物として、特公明54-4878号公報には、ポリフェノールのポリグリシジルエーテルと2-エチルヘキサノールハーフブロック化トルエンジイソシアネート/ジメチルエタノールアミンの酸無付加物が開示されている。

【0004】 また特公明59-6831号公報には、エポキシ樹脂-アミン付加物とフェノールハーフブロック化イソシアネート反応物を、酸性物質で中和せしめた物が開示されている。

【0005】 さらに特開昭62-123353号公報には、エポキシ基、水酸基、アミノ基を有する樹脂と、ポリフェノール完全ブロック化イソシアネート樹脂との混合物が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記特公明54-4878号公報の組成物は、硬化温度が150℃以上という高温であるという点で、好ましくない。

【0007】 また特公明59-6831号公報の組成物は、100℃での低湿熱硬化は可能であるが、硬化樹脂の耐食性が悪い、樹脂での長期安定性が悪いという欠点がある。

【0008】 さらに特開昭62-123353号公報の組成物も、100℃での低湿熱硬化は可能であるが、同時に硬化樹脂の耐食性が悪い、樹脂での長期安定性が悪いという欠点がある。

【0009】 このように、100℃以下の低湿熱付けが可能で、本来のエポキシ樹脂が持つ接着性、耐水性、耐食性、耐溶剤性に優れ、しかも常温ないし80℃以下で長期安定性を有する低湿熱付け型水性接着剤組成物は未だ実用化されていない。

【0010】 本発明の目的は、上記問題の解決された低湿熱付け型水性接着剤組成物及びその製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究の結果、本発明を完成した。即ち、本発明の低湿熱付け型接着剤組成物は、エポキシ基含有樹脂 (I) に、少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) を反応させて得られる含リンエポキシ樹脂 (A) に、アミン化合物 (III) を反応させて得られる含リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) と、部分ブロック化ポリイソシアネート (C) からなることを特徴とする。

【0012】 本発明の低湿熱付け型接着剤組成物は、エポキシ基含有樹脂 (I) に、少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) を反応させて得られる含リンエポキシ樹脂 (A) に、アミン化合物 (III) を反応させて得られる含リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) と、部分ブロック化ポリイソシアネート (C) を反応させることにより得られる。

【0013】 本発明の低湿熱付け型水性接着剤組成物

(3)

特開平4-295580

は、エポキシ基含有樹脂 (I) に、少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) を反応させて得られる含リンエポキシ樹脂 (A) に、アミン化合物 (III) を反応させて得られる含リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) と、部分ブロック化ポリイソシアネート (C) を反応させた後、膜で中和することにより得られる。

【0014】本発明の含リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) は、エポキシ基含有樹脂 (I) に、少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) を反応させて得られる含リンエポキシ樹脂 (A) に、アミン化合物 (III) を反応させて得られるものである。

【0015】本発明に使用されるエポキシ基含有樹脂 (I) としては、1分子中に3個以上のエポキシ基を含有し、200~2000、好ましくは350~1000の分子量を有するものが選ばれる。このようなエポキシ基含有樹脂 (I) として次のものが例示される。

【0016】エピクロロヒドリンもしくは8-メチルエピクロロヒドリンと、ビスフェノールA、ビスフェノールFもしくはビスフェノールスルホンとから得られるエポキシ樹脂、ノボラック樹脂のポリグリシジルエーテル、ビスフェノールAのエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパンなどのような多価アルコールのポリグリシジルエーテル、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ダイマー酸のようなポリカルボン酸のポリグリシジルエステル、ポリグリシジリアミンなど。さらに、上記のエポキシ樹脂を、ビスフェノールAやビスフェノールFのようなポリフェノール類、あるいはアジピン酸やセバチン酸のようなポリカルボン酸で変性したエポキシ樹脂も利用できる。

【0017】本発明に使用される少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) としては、リン酸、リン酸モノエステル類、リン酸ジエステル類、リン酸モノ塩類、リン酸ジ塩類などが挙げられる。リン酸類としては、リン酸、亜リン酸など。リン酸モノエステル類としては、リン酸モノメチル、リン酸モノエチル、リン酸モノブチル、リン酸モノオクチルなど。リン酸ジエステル類としては、リン酸ジメチル、リン酸ジエチル、リン酸ジブチル、リン酸ジオクチルなど。リン酸モノ塩類としては、リン酸2水素1ナトリウム、リン酸2水素1カリウム、リン酸2水素1アンモニウムなど。リン酸ジ塩類としては、リン酸1水素2ナトリウム、リン酸1水素2カリウム、リン酸1水素2アンモニウム、リン酸カルシウムなどが例示できる。

【0018】このような1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) のうち、活性水素が2個あるリン酸モノエステル類、リン酸モノ塩類が好ましい。

【0019】本発明の含リンエポキシ樹脂 (A) は、上記エポキシ基含有樹脂 (I) に、少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) を反応させて得られる。反応は、エポキシ基含有樹脂 (I) のエポキシ基1当量に対して、少なくとも1つ以上の活性水素を有するホスフェイト (II) の活性水素当量が0.01~0.9当量 (好ましくは0.1~0.5当量) で行うのが好ましい。

【0020】次に本発明のアミン化合物 (III) としては、脂肪族、芳香族の第1級アミン、第2級アミン、ポリアミンが使用できる。このような第1級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、iso-プロピルアミン、モノエタノールアミンなどが、また第2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンなど。ポリアミンとしては、エチレンジアミン、ジエチントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミンなどが例示できる。

【0021】このうち、1個の水素基を有するジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンなどが好ましい。

【0022】本発明の含リンエポキシ樹脂-アミン付加物 (B) は、上記アミン化合物 (III) と、上記反応で得られた含リンエポキシ樹脂 (A) とを反応させて得られる。反応は、含リンエポキシ樹脂 (A) のエポキシ基1当量に対して、アミン化合物 (III) の活性水素当量が0.8~1.1当量で行うのが好ましい。

【0023】次に本発明の部分ブロック化ポリイソシアネート (C) としては、イソシアネート基を2個以上含有する任意のポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の一部を、モノフェノール類と反応させて得られる、平均約1個の基に反応性イソシアネート基を有する化合物が使用される。

【0024】上記ポリイソシアネート化合物としては、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート、1,5-シクロペンタジイソシアネート、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、1,2-シクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのシクロアルケレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、1,3-ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、2,4-ジトルエンジイソシアネート、2,6-ジトルエンジイソシアネート、またはこれらの混合ポリイソシアネートなどの脂肪族-芳香族ポリイソシアネート、トルレンジイソシアネートのダイマー又はトリマー変性物、ヘキサメチレンジイソシアネ

ートのダイマー又はトリマー変性などの多官能イソシアネート、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどのポリオール類、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールなどと上記のポリイソシアネート類から調製されるイソシアネート基含有ポリポリマーなどを例示できる。

【0025】上記ポリイソシアネート化合物のブロック化剤となるモノフェノール類は、30~600 の分子量を有するものが好ましい。このようなモノフェノール類として、フェノール、ノニルフェノール、オーナフトール、オーナフトール、p-tert-ブチルフェノール、エチルフェノール、ステレン化フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、クロロフェノールなどが例示できる。

【0026】上記ポリイソシアネート化合物とブロック化剤の反応は、生成する部分ブロック化ポリイソシアネート(C)において、遊離反応性イソシアネート基が約1割になるように反応割合を調節する。反応は3級アミン触媒の存在下、80~100℃で行うのが好ましい。

【0027】反応系の粘度が高い場合は、適当な溶媒を用いるのがよく、かかる溶媒としては、遊離のイソシアネート基に対して不活性で、かつ本に溶解するもの、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジオキサンなどが好ましい。

【0028】こうして得られた部分ブロック化ポリイソシアネート(C)と、上記含リンエポキシ樹脂-アミン付加物(B)を反応させることにより、本発明の低温度硬化付着型接着剤が得られる。

【0029】この反応においては、含リンエポキシ樹脂-アミン付加物(B)の活性水素1当量に対し、部分ブロック化ポリイソシアネート(C)の全イソシアネート基(遊離のイソシアネート基およびブロック化されたイソシアネート基)が0.2~1.0当量(好ましくは0.6~0.8当量)となる割合で、反応を行うのが好ましい。

【0030】得られた低温度硬化付着型接着剤中のアミノ基を、適度中和することにより、水溶性の低温度硬化付着型接着剤調剤が得られる。

【0031】ここで使用する酸としては、酢酸、塩酸、プロピオン酸、乳酸などの有機酸が挙げられる。使用する酸の量は、低温度硬化付着型接着剤中のアミノ基1当量に対して1.0~1.3当量とし、イオン交換水にて不溶成分が20~40%になるように中和する。このときにpHが4~8となるのが好ましい。

【0032】

【発明の効果】本発明の低温度硬化付着型接着剤調剤は、80~100℃の低温度硬化が可能であり、50℃以下の温度における貯蔵安定性も極めて良好である。従って、そのままクレーターの形で、あるいは糊料、塗料などの帯色剤で着色した形で、スプレー、はけ塗り、電着塗装、浸

漬塗装などの方法で、金属、スレート板、モルタル板、各種プラスチック、ゴムなどの低可塑性物質への低温度硬化付着型接着剤として使用できる。

【0033】

【実施例】以下、実施例及び変例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0034】 製造例1 含リンエポキシ樹脂-アミン付加物の調製

20 エポキシ当量180 の「アデカレジン87-4103」(旭硝子工業株式会社製ビスフェノールAエポキシ樹脂) 190部(重量部、以下同じ)にリン酸モノエチル88部を配合し、180℃で3時間攪拌し、含リンエポキシ樹脂(A-1)を得た。エポキシ当量は770であった。

【0035】しかるのち、ジエタノールアミン30部、酢酸セロソルブ115部を加え、160℃で2時間反応し、不溶成分70%の含リンエポキシ樹脂-アミン付加物(B-1)を得た。

20 【0036】 製造例2 含リンエポキシ樹脂-アミン付加物の調製

エポキシ当量800 の「アデカレジン87-5100」(旭硝子工業株式会社製ビスフェノールAエポキシ樹脂) 800部にリン酸モノメチル5部を配合し、80℃で3時間攪拌し、含リンエポキシ樹脂(A-2)を得た。エポキシ当量は580であった。

【0037】しかるのち、N-メチルエタノールアミン55部、酢酸セロソルブ245部を加え、100℃でさらに3時間反応し、不溶成分70%の含リンエポキシ樹脂-アミン付加物(B-2)を得た。

20 【0038】 製造例3 含リンエポキシ樹脂-アミン付加物の調製

エポキシ当量175 の「アデカレジン87-4801」(旭硝子工業株式会社製ビスフェノールAエポキシ樹脂) 175部に、ビスフェノールA 50部、ジメチルベンジルアミン2部を配合し、150℃で5時間反応せしめた後、リン酸モノソード10部を配合し、120℃で5時間攪拌し、含リンエポキシ樹脂(A-3)を得た。エポキシ当量は1250であった。

40 【0039】しかるのち、ジエタノールアミン20部、酢酸セロソルブ115部を加え、160℃でさらに3時間反応し、不溶成分70%の含リンエポキシ樹脂-アミン付加物(B-3)を得た。

【0040】 製造例4 含リンエポキシ樹脂-アミン付加物の調製

エポキシ当量340 の水添ビスフェノールA系エポキシ樹脂 240部に、リン酸10部を配合し、80℃で8時間反応せしめ、含リンエポキシ樹脂(A-4)を得た。エポキシ当量は1560であった。

20 【0041】しかるのち、N-メチルエタノールアミン

(5)

特開平4-298580

30部、酢酸エチル 120部を加え、80℃で5に3時間反応し、不揮発分70%の含リンエポキシ樹脂-アミン付加物(B-4)を得た。

【0042】製造例5 含リンエポキシ樹脂-アミン付加物の調製

エポキシ当量320の「アデカレジンEP-4000」(旭電化工業株式会社製ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物のエポキシ樹脂) 320部に、ビスフェノールA 8部を混合し、150℃で5時間反応せしめて、エポキシ当量750のエポキシ化合物を得た。さらに酢酸セロソルブ 180部を加え、温度を80℃まで冷却し、リンモノノゾグ15部を混合し、80℃で3時間攪拌し、含リンエポキシ樹脂(A-5)を得た。エポキシ当量は1400であった。

【0043】しかるのち、ジエタノールアミン30部を、80℃で3時間反応せしめ、不揮発分30%の含リンエポキシ樹脂-アミン付加物(B-5)を得た。

【0044】製造例6 部分ブロック化ポリイソシアネートの調製

2,4-トルエンジイソシアネート 174部と、フェノール 30部、ジメチルベンジルアミン5部、酢酸エチル118部を加え、室温下80℃で3時間攪拌、反応し、不揮発分70%、NCO %19.8の部分ブロック化ポリイソシアネート(C-1)を得た。

【0045】製造例7 部分ブロック化ポリイソシアネートの調製

NCO %が18.2、不揮発分75%のトリメチロールプロパンの2,4-トルエンジイソシアネートプレポリマー「コロネートL」(日本ポリウレタン(株)製)100部と、ノニルフェノール44部、ジメチルベンジルアミン8部、酢酸セロソルブ56部を加え、室温下80℃で3時間攪拌、反応し、不揮発分70%、NCO %が20%の部分ブロック化ポリイソシアネート(C-2)を得た。

【0046】実施例1

製造例1で得られた含リンエポキシ樹脂-アミン付加物(B-1) 70部と、製造例5で得られた部分ブロック化ポリイソシアネート(C-1) 30部とを80℃で4時間攪拌、反応させた後、水浴中でNCO基の収率が完全に低くなることを確認した。その後酢酸エチルを混合し、さらにイオン交換水で希釈し、不揮発分25%、pH4.1の本発明の低温度付着水性接着剤を得た。

【0047】こうして得られた水性クリアー樹脂を、サンドペーパー(400目)で研磨し、アセトン脱脂した115g-5141鋼板上に塗布し、80℃で30分乾燥付けて塗膜を得た。その塗膜性能の試験結果を表1に示した。

【0048】実施例2

製造例2で得られた含リンエポキシ樹脂-アミン付加物(B-2) 70部と、製造例6で得られた部分ブロック化ポリイソシアネート(C-1) 30部とを混合後、製造例1と同様の操作を行って塗膜を得た。その塗膜性能の試験結果を表1に示した。

【0049】実施例3

製造例3で得られた含リンエポキシ樹脂-アミン付加物(B-3) 70部と、製造例6で得られた部分ブロック化ポリイソシアネート(C-1) 30部とを混合後、製造例1と同様の操作を行って塗膜を得た。その塗膜性能の試験結果を表1に示した。

【0050】実施例4

製造例4で得られた含リンエポキシ樹脂-アミン付加物(B-4) 80部と、製造例7で得られた部分ブロック化ポリイソシアネート(C-2) 40部とを混合後、製造例1と同様の操作を行い、イソシアネート基が完全になくなるまで反応させた後、温度2.2部を加え、さらにイオン交換水にて不揮発分が25%となるように希釈した。水浴中のpHは4.5であった。さらに製造例1と同様の操作を行って塗膜を得た。その塗膜性能の試験結果を表1に示した。

【0051】実施例5

製造例5で得られた含リンエポキシ樹脂-アミン付加物(B-5) 80部と、製造例7で得られた部分ブロック化ポリイソシアネート(C-2) 40部とを混合後、製造例4と同様の操作を行って塗膜を得た。その塗膜性能の試験結果を表1に示した。

【0052】比較例1

エポキシ当量 500の「アデカレジンEP-6100」(旭電化工業株式会社製ビスフェノールAエポキシドリン型エポキシ樹脂) 500部に、N-メチルエタノールアミン 70部、酢酸セロソルブ345部を加え、100℃で3時間攪拌し、不揮発分70%のエポキシ樹脂-アミン付加物を得た。

【0053】上記エポキシ樹脂-アミン付加物70部と、製造例6で得られた部分ブロック化ポリイソシアネート(C-1) 30部とを混合し、以下製造例1と同様に塗膜を得た。その塗膜性能の試験結果を表1に示す。

【0054】比較例2

エポキシ当量500の「アデカレジンEP-6100」(旭電化工業株式会社製ビスフェノールAエポキシドリン型エポキシ樹脂) 500部に、N-メチルエタノールアミン 70部、酢酸セロソルブ345部を加え、100℃で3時間攪拌し、不揮発分70%のエポキシ樹脂-アミン付加物を得た。

【0055】次に、2,4-トルエンジイソシアネート 174部、フェノール 30部、ジメチルベンジルアミン5部、酢酸エチル 118部を加え、室温下で80℃で5時間攪拌、反応させた後、水浴中でNCO基の収率が完全に低くなることを確認して、完全ブロック化イソシアネート化合物を得た。

【0056】上記エポキシ樹脂-アミン付加物70部と、完全ブロック化イソシアネート化合物50部、酢酸エチル 1.8部を混合し、イオン交換水で希釈し、不揮発分25%、pH5.5の水溶液を得た。

【0057】以下実施例1と同様にして製造を得た。その製造性能の試験結果は表1に示した。

【0058】比較例3

2,4-tert-ブチルエチンシアネート174部、メチルエチルゲトオキシム72部、ジメチルベンジルアミン6部、酢酸エチル107部を加え、室温下で80℃で3時間、攪拌、反応させて部分ブロック化イソシアネート化合物を得た。

【0059】比較例1で製造したエポキシ樹脂-アミン付加物70部と、上記部分ブロック化イソシアネート化合物30部、酢酸エチル2部を混合し、イオン交換水で希釈し、不揮発分36%、固相1.5の水溶液を得た。

【0060】以下実施例1と同様にして製造を得た。その製造性能の試験結果は表1に示した。

【0061】比較例4

製造例1で得られたホリンエポキシ樹脂-アミン付加物(B-1)70部と、比較例2で製造した完全ブロック化イソシアネート化合物30部、酢酸エチル2部を混合し、イオン交換水で希釈し、以下実施例1と同様にして製造を得た。その製造性能の試験結果は表1に示した。

【0062】

【表1】

	実 施 例					比 較 例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
膜 厚 (μ)	18~20	←	←	←	←	←	←	←	←
乾燥重量	3H	2H	2H	3H	3H	2H	B	3B	H B
1mm厚ゴパンリ テープは(り)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	90/100	4/100	75/100
デュポン樹脂 1kg×cm	>50	>50	>50	>50	>50	30	15	0	20
エリタキソ樹脂	>8	>8	>8	>8	>8	5	5	0	5
41B Xラベン ダナスト 樹脂	>50	>50	>50	>50	>50	>50	25	0	20
樹脂溶剤スプレ ー 500 時間	異常ナシ	←	←	←	←	全面乾燥	←	←	一部乾燥
50℃ 湿度 60% 100 時間	←	←	←	←	←	全面乾燥	←	←	一部乾燥
50℃ 湿度 安定性	>6ヶ月	←	←	←	←	1日ケル 度	1日ケル 度	>6ヶ月	1日ケル 度

フロントページの続き

(72)発明者 神田 仁一

東京都荒川区東尾久7丁目2番地号 旭電
化工業株式会社内